

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-021604

(43)Date of publication of application : 28.02.1981

(51)Int.Cl.

B01D 13/00

(21)Application number : 54-095086

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1979

(72)Inventor : UEMURA TADAHIRO
HARUMIYA NORIO
KURIHARA MASARU**(54) SEPARATION OF LIQUID BY SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE**

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the separating capacity of the semipermeable composite membrane for a long period of time by adding a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and a manometric agent for ions of heavy metal to a treating liquid in the separation and recovery of inclusions from liquid by a reverse osmosis method using the specific semipermeable composite membrane.

CONSTITUTION: In the manufacture of pure water by recovering valuables present in industrial water, sea water, etc., the semipermeable thin membrane consisting of a bridged polymer of furfuryl alcohol is formed on the surface of a porous supporting membrane consisting of polysulfone by coating it with an aqueous solution containing furfuryl alcohol and an acid catalyst, e.g., sulfuric acid, followed by polymerization by heating, and the composite membrane thus obtained is used as a barrier layer. In this case, to the treating liquid 5W100ppm of a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and 20W500ppm of the heavy metal manometric agent, e.g., ethylenediamine tetraacetic acid, etc., are added. Thus, the separating capacity of the said composite membrane can be maintained for a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56-21604

⑫ Int. Cl.³
B 01 D 13/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7433-4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

⑯ 特 願 昭54-95086

⑰ 発 明 者 梶原 毅

⑱ 出 願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 植村 忠廣

⑳ 出 願 人 東レ株式会社

大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

㉑ 発 明 者 春宮 紀穂

明 示 書

1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

2. 特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に陰陽層としてフルフルアルコールを主成分とする無荷重合体からなる半透性膜層を設けた複合膜を用いて液体を分離する乾燥して、被処理液に浸漬乾燥、正電荷膜層および負電荷膜層をならびに重金陽イオンの副担荷剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

3. 発明の好ましい態様

本発明は特定の半透性複合膜を用いて逆浸透法により被処理液を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、非酸セルローズ膜に代表されるロブ (Loob) 膜とポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルローズ、硝酸セルローズなどからなる支持体膜上に陰陽層としてフルフルアルコールの無荷重合体からなる膜層を設けた複合膜 (米国特許第3926796号)、ポリアミド系支持体膜上に陰陽ポリエチレンイミンからなる陰陽層を設けた半透性複合膜 (特開第52-12748号公報) など代表される半透性の複合膜 (コンポジット・メンブラン) が知られているが、特許従前の複合膜は酢酸セルローズ系のロブ型膜から成り、酸、アルカリおよび該溶媒による加水分解を受けやすく、乾燥による膜性能の低下が大きいこと、さらに支持体膜と陰陽層を構成する半透性膜層との界面が不安定であること、このため、本発明は、

特願50-21604(2)

などを硫酸などの存在下重合して得られる架橋重合体を除塵層とする複合膜が卓越した選択的分離能を有することを見出し、先に提案した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを逆浸透膜とする液体分離法においては、該海水あるいは工業用水に含まれる微粒子や腐蝕または貝類などが逆浸透膜に被処理膜を設けるための管内に付着、蓄積するのを防止する必要がある。そのために、該海水または工業用水中には薬品が投入され、海水や工業用水中の微生菌、藻類、貝類に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前記フルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を除塵層とする複合膜によって汚染含有物処理原液を長期間に亘って処理すると、その卓越した選択的分離能が低下してくるという工業上の問題があつた。

本発明者らはこの被処理原液にもとづくフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を除塵層とする半透性複合膜（以下、 PA 系複合膜という）の膜性能の低下について鋭意検討を行つた

- 3 -

結果、 PA 系複合膜の選択的分離能を低下させることなく、工業的に逆浸透分離膜として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的は PA 系複合膜の卓越した選択的分離能を長期間に亘つて、実質的に低下させることなく、被処理原液を液体分離する方法を提供することである。他の目的は PA 系複合膜を逆浸透膜とする液体分離法において、尚に行き渡りや損傷を過剰を必要とせず、大規模な液体分離手段として容易に実施できる液体分離膜を提供することである。

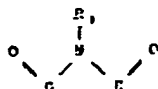
このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的に以下に詳述する方法によつて工業的に有利に達成することができる。

本発明に用いられる逆浸透膜は PA 系複合膜であり、具体的に前記米国特許第3926798号明細書に記載されているポリメチルシロキサン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、好ましくは、ポリメチルシロキサンからなる五環体

- 4 -

膜上にフルフリルアルコールと硫酸などの酸触媒を含有する水溶液を塗布して加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの架橋重合体からなる膜層を形成せしめろ複合膜、フルフリルアルコールとイソシアヌル酸、イソトール、ソルビトールなどの多価アルコールならびに硫黄からなる異硫成分を含む溶液を支持体膜上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を挙げることができる。特に本発明に用いる PA 系複合膜としては本発明者らが先に提案した特願昭33-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

○次の一般式Aで示される化合物



またはグリンジル基を有する炭素数2～5の有機基である)

- 前記Aの化合物の分子間重合体
- 前記Aの化合物と炭素数2～3のエポキシ化合物、炭素数2～8の多価アルコール、ポリニテレンオキサイドまたはホルムアルデヒドから選ばれる少なくとも1種との混合体
- 前記Aの分子間重合体と炭素数2～8の多価アルコール、炭素数2～17の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびフトラヒドコフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも1種との混合体

前記Aの化合物の具体例としては、1,3,3-トリス(ア-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸（以下、 $TEBIC$ と略す）、ビス(2-ヒドロキ

特許556-21904(3)

PERICを用いた場合には、THEICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、脱脂媒として酢酸を加え、140℃で10分間加熱減圧下で生成水を含む系内の水を除去することにより、THEICの分子間結合物が得られる。

出発原料の一つであるニオキレン化合物の具体例としては、ユナレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、イソントールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シモロ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、フタリテトラカルボン酸などの水溶性のものが用いられる。

脱脂媒としては、酢酸が最も好ましいが、そのほかメチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸、塩酸等も採用できる。反応成分と脱脂媒との重量比は、その組合せにより最適化することが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

用いた場合には1:0.5~1:1程度とするのが良い。

産液には前記の反応成分、脱脂媒、ホモもしくは水溶性有機溶剤の他に、支持体を劣化させない添加剤(ポリスルホン支持体の場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等)が加えられてもよく、また支持体表面のぬれ性を向上させて塗液を均一に付着させるために界面活性剤(例えばアモオン界面活性剤、ノコオン界面活性剤)などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのようにフルフルアルコールを主要成分とする無機重合体からなる導電膜を脱脂層として設けた半導体複合膜の最適した選択的分解能を長期間に亘って維持するため、排水や工業用水などの処理処理液中に無機酸塩、重亜硫酸塩および/または亜硫酸ガスおよび重金属イオン封鎖剤を添加するものである。

ここで、脱脂液としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウムなどを例示することができ、また重亜硫酸塩としては

- 7 -

- 8 -

重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸カルシウムなどを例示することができるが、好ましくは、重亜硫酸ソーダ(5B0)がよい。

また、重金属イオン封鎖剤としては、鉄、銅、ニッケル、マンガンなどの遷移金属イオンに反応するもの、例えば、エチレンジアミントラ酢酸(BDIA)、クエン酸、酒石酸、ユトリコ三酢酸、1,2-ジアミノクロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、0-フェナントロリン、エドロキシルアミン等があり、好ましくは、アミノ基とカルボン酸基を含むキレート配位子を有するBDIA、酒石酸などの多環系、クエン酸などのヒドロキノン酸がよい。

処理液への脱脂液および/または重亜硫酸塩の添加量は、処理液のpHに依るが、

添加量を決定するのがよいが、通常の排水の場合には、0~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲量でよい。

本発明によつてP-A系複合膜の選択分解能が長期間に亘って低下せず、安定した液体分解が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、P-A系複合膜は処理液液中に亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩ならびに重金属イオン封鎖剤を添加しなければ、選択分解液中に溶媒が含まれていなくてもその選択分解能が低下することを考えれば、処理液液中に溶媒が含まれると処理液液中の溶媒除去に起因する膜の劣化が生じると考えられる。もちろん、亜硫酸塩および/または重亜硫酸塩と重金属イオンをそれぞれ系液中に添加しても、P-A系複合膜の膜性能の低下をまぬがれないが処理液液中

特開2005-21804(4)

は装置上制約となることは明らかであり、工業的でない。

さらに詳しくは、本発明においては、必ずしも処理液中の蓄積容量に見合う量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩を添加しなくても重金属イオン処理剤が共存すれば、PAA系複合膜の膜性能の低下を同等に抑制できるという点であり、したがって、亜硫酸塩および/または亜硫酸塩の添加量を可及的に小さくすることができると。

これに対して本発明によれば、

(1) 処理率が少なくとも98%、透過水速度が少なくとも0.05 m³/m²・日という優れた処理性能を有するPAA系複合膜を用いて処理液を長時間被体分離しても、その初期の膜性能が実質的に低下しない。

(2) 被処理液にあらかじめ所量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩をらびに重金属イオン処理剤を添加しておくだけで継続的に長時間被体分離処理を行えばよく、操作が簡便で、蓄

積容量を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

本PAA系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

35%の塩化ナトリウム、500ppmのエチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)、50ppmの亜硫酸ナトリウムを含む水溶液をpH4.5に調整して、逆浸透膜の許容原水とし、循環方式で、スルホン化ポリリナルリルアルコール系逆浸透膜(米国特許第3726798号等に基づいて作つた)の性能を連続的に測定した。24時間後の性能は、食塩排除率99.37%、透水量0.30 m³/m²・日であつた。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率99.38%、透水量0.25 m³/m²・日とはほとんど変化しなかつた。この間原水は約4日毎に新しいものと交換して、蓄積する汚れを防いだ。

-12-

比較例1

EDTAを全く加えない以外は、実施例1と同じ様、同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.40%、透水量0.28 m³/m²・日であつた性能は2000時間後、食塩排除率97.7%、透水量0.30 m³/m²・日となり、食塩排除率が低下した。

実施例2

実施例1のEDTAの代わりにクエン酸500ppmを加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.35%、透水量0.23 m³/m²・日であつた性能は、3000時間後も実質的に維持された。

比較例2

実施例1において、亜硫酸ナトリウムを加え

た。

特許出願人 東レ株式会社

第 61.9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95080 号(特開昭 56-21604 号, 昭和56年 2月 28日 発行 公開特許公報 56-217 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 (1)

Int. Cl. (識別記号	庁内整理番号
B01D 13/00	102	8913-40

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、亜硫酸塩および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリアミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の文章を挿入します。
「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取り扱い上亜硫酸塩、亜硫酸塩の形で添加するの

手続補正書

昭和 年 月 日

特許庁長官 宇野 道郎 殿

1. 事件の表示
昭和54年特許願第95086号
2. 発明の名称
半透性複合膜による液体分離法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名称 (315) 東レ株式会社
代表取締役社長 伊藤 昌高
4. 補正命令の日付 自発
5. 補正により増加する発明の数 なし
6. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」の箇
および「発明の詳細な説明」の箇
7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透性薄い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離するに際して、被処理液体に亜硫酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに重金属イオンの封鎖剤を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)